

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-107045

(P2001-107045A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 9 K 11/83	C Q A	C 0 9 K 11/83	4 H 0 0 1
11/70	C Q H	11/70	5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/00	3 1 7	G 0 9 F 9/00	3 1 7 5 G 4 3 5
9/30	3 6 0	9/30	3 6 0
9/313		9/313	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願平11-281077

(22)出願日 平成11年10月1日(1999.10.1)

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72)発明者 鈴木 輝喜  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 椎木 正敏  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(74)代理人 100075096  
弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燐・バナジン酸塩蛍光体およびそれを用いた表示装置並びに発光装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】プラズマディスプレイの発光輝度の向上に直結する塗布膜密度の向上を計る。

【解決手段】希土類元素を主成分とする燐・バナジン酸塩にI V族元素を適量含有させ、蛍光体の粒形を球状ないし立方体状化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】粉末X線パターンにおいて、(2、0、0)面の(1、1、2)面に対する回折線強度比が6.9未満であることを特徴とする燐・バナジン酸塩蛍光体。

【請求項2】SEM写真から求めた蛍光体粉末単位粒子の平均長辺長対短辺長比が1.0以上6.0以下にあることを特徴とする燐・バナジン酸塩蛍光体。

【請求項3】I V族元素を含有することを特徴とする燐・バナジン酸塩蛍光体。

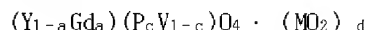
【請求項4】上記I V族元素はSi, Ge, Tiのうちの少なくとも一つから成ることを特徴とする請求項3に記載の燐・バナジン酸塩蛍光体。

【請求項5】上記I V族元素(Si, Ge, Ti)濃度は0.0014より大かつ0.0814 atom-mol/mol未満であることを特徴とする請求項3又は4に記載の燐・バナジン酸塩蛍光体。

【請求項6】Y, Scおよび原子番号57から71番(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の希土類元素またはI I b族元素(B, Al, Ga, In, Tl)の中から選ばれた少なくとも一種の元素をさらに有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の燐・バナジン酸塩蛍光体。

【請求項7】上記希土類元素はYおよびGdであり、発光センターとして $VO_4^{3-}$ イオンを含み、以下の組成式で表され、青色発光することを特徴とする請求項6に記載の燐・バナジン酸塩蛍光体。

組成式

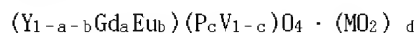


但し、MはSi, Ge, Tiの中から選ばれた少なくとも一種の元素、a, cおよびdは以下の範囲の数を表す。

$$0 < a \leq 0.90 \quad , \quad 0 < c \leq 0.95 \quad , \quad 0 < d < 0.0814$$

【請求項8】上記希土類元素はYおよびGdであり、発光センターとして $Eu^{3+}$ イオンを含み、以下の組成式で表され、赤色発光することを特徴とする請求項6に記載の燐・バナジン酸塩蛍光体。

組成式



但し、MはSi, Ge, Tiの中から選ばれた少なくとも一種の元素、a, b, cおよびdは以下の範囲の数を表す。

$$0 < a \leq 0.90 \quad , \quad 0.03 \leq b \leq 0.60 \quad , \quad 0 < c \leq 0.95$$

$$0 < d < 0.0814$$

【請求項9】請求項1乃至8のいずれかに記載の燐・バナジン酸塩蛍光体を構成材料として含む蛍光膜を有するプラズマディスプレイを備えたことを特徴とするプラズマ表示装置。

【請求項10】請求項1乃至8のいずれかに記載の燐・バナジン酸塩蛍光体を構成材料として含む蛍光膜と、該蛍光膜が励起するための電子線を発生する電子線発生源を有することを特徴とする表示装置。

【請求項11】請求項1乃至8のいずれかに記載の燐・

バナジン酸塩蛍光体を構成材料として含む蛍光膜を有することを特徴とする発光装置。

【請求項12】上記発光装置は希ガス放電蛍光ランプであることを特徴とする請求項11に記載の発光装置。

【請求項13】上記発光装置は三波長型蛍光ランプであることを特徴とする請求項11に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は放送受信機、コンピュータ用端末、あるいは映像表示に用いられるプラズマディスプレイ等の表示装置、希ガス放電蛍光ランプ、三波長型蛍光ランプ等の発光装置、およびこれらに用いられる蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイは希ガスを含む微小放電空間での負グロー領域で発生する短波長紫外線(希ガスとしてキセノンを用いた場合は、その共鳴線は147nmにある)を励起源として当該放電空間内に配置した蛍光体を発光させることによりカラー表示をする方式から成る。このガス放電セルの構造は、例えば「カラーPDP技術と材料」第29頁(1996年(株)シー・エム・シー発行)に記載されている如きものである。

【0003】プラズマディスプレイ等の表示装置、および希ガス放電蛍光ランプ、三波長型蛍光ランプ等の発光装置に用いられる蛍光体として希土類元素を主成分とする燐・バナジン酸塩系蛍光体为好適である事が特公昭57-352号公報、特公昭57-353号公報に記載されている。

【0004】

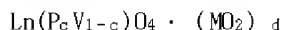
【発明が解決しようとする課題】現在カラープラズマディスプレイの性能は年々向上しているとはいえ、さらなる改良が望まれている。蛍光体に関しては、粉体での発光輝度向上に加え、プラズマディスプレイパネル(以下パネルという)での発光輝度向上が必須である。また、パネルの発光輝度向上には、粒形の制御が必須である。これは、蛍光膜の高密度化がパネルとしての発光輝度向上に直結するためである。特に、希土類燐・バナジン酸塩蛍光体、 $Ln(PcV_{1-c})O_4$  [Ln:希土類元素]は、発光輝度最大となる組成領域、すなわちPのモル比cが0.65付近において、その粉末粒子は角柱状を呈しており、塗布膜密度向上のため、粒形の制御、即ち、球状ないし立方体状化が期待されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】希土類元素を主成分とする燐・バナジン酸塩蛍光体の中、母体発光蛍光体は青色蛍光体として、また3価Eu付活蛍光体は赤色蛍光体として長波長紫外線(波長:200~400nm)のみならず短波長紫外線(波長:200nm以下)励起下においても発光効率の高い蛍光体である。本発明者等は、この希土類元素を主成分とする燐・バナジン酸塩にI V族元素を適量含有させることにより、粉末粒子形状の好適な、発光輝度の高

い蛍光体を得、本発明に至った。

【0006】本発明の蛍光体は、一般組成式として次式で表わすことが出来る。



但し、上式中LnはY、Scおよび原子番号57から71番(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の希土類元素またはI I I b族元素 (B, Al, Ga, In, Tl)の中から選ばれた少なくとも一種類の元素、MはI V族元素の中から選ばれた少なくとも一種類の元素、dは以下の条件を満たす数である。

$$0 < d < 0.0814$$

また、本発明のプラズマディスプレイ、電界放射型ディスプレイ等の表示装置、希ガス放電蛍光ランプ、三波長型蛍光ランプ等の発光装置にこの蛍光体から成る蛍光膜を適用する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者等は先に提案した、希土類元素を主成分とする燐・バナジン酸塩蛍光体について粉末粒子形状の制御ならびに輝度向上の検討を行った結果、I V族元素の中から選ばれた少なくとも一種類の元素を適量本蛍光体に含有させることによって目的を達することができた。即ち、これらを含むしていない場合の蛍光体の粉末粒子形状は一辺が極端に長い角柱状を呈しているが、I V族元素を蛍光体中に含有させることによって立方体状の粉末を得る事ができた。また、これらの元素の含有により発光輝度も向上した。さらに、本蛍光体をプラズマ表示装置等の表示装置、ならびに蛍光ランプなどの発光装置の青色および赤色成分として用いることにより、発光輝度の高い、かつ輝度寿命の長い装置を得ることが出来た。

【0008】図1～3における試料中のSi含有量は原料中の混入分を差し引いた値である。

【0009】図1は $\text{Y}_{0.70}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_d$  蛍光体の粉末X線回折パターンにおいて、(2,0,0)面の(1,1,2)面に対する回折線の強度比をSi含有量(d)に対して示した図である。Si含有量(d)の増大と共にC軸に平行な(2,0,0)面での回折線強度が弱くなり、逆にC軸に平行でない(1,1,2)面での回折線が強くなったために両面での強度比は著しく減少する傾向にある。この事はC軸に平行でない面が成長していることを示している。

【0010】図2は $\text{Y}_{0.70}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_d$  蛍光体の粉末単位粒子の平均長辺長対短辺長比のSi含有量(d)依存性を示した。Si含有量(d)の増大に対し、平均 長辺長対短辺長比は著しく減少している。Siの導入により、蛍光体粉体の形状が角柱ないし針状から立方体状に変化させることが出来た。

【0011】ここで、蛍光体粉末単位粒子の長辺長および短辺長は、SEM写真から求めた。試料は次のようにして作製する。粘着性カーボンシートで上面のみを覆

た銅製の試料ホルダーブロッツク上に、良く分散させた蛍光体粉末を振り掛けて塗布し、ついで圧縮空気を吹き付けて、1～5層の蛍光膜を作製する。ついで、これに金蒸着を施して試料が完成する。SEM写真倍率は試料粒子の大きさにより変えるが、1枚の写真(実画像サイズ $82 \times 118 \text{ mm}$ )で20個程度の粒子が識別できる倍率とする。1試料につき100個程度の粒子(約5枚の写真)の長辺長および短辺長を測定する。

【0012】図3は $\text{Y}_{0.70}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_d$  蛍光体においてSi含有量(d)を変えた場合の147nmキセノン共鳴線励起下での相対発光輝度との関係を示した図である。Si含有量が $0 < d < 0.08$ の範囲で、Siを含有しない場合に比較して、発光輝度の高い蛍光体を得ることが出来た。

【0013】なお、本発明に係るプラズマディスプレイのセルを構成する放電セルの構造の一例を図4に示した。蛍光体はセル中での電圧・プラズマ放電により放出される紫外線(147,173nm)により励起され赤、緑そして青色の蛍光を発する。

【0014】また、本発明の代表的蛍光体は次のようにして合成される。蛍光体原料試薬としては  
酸化イットリウム、燐酸イットリウム等のイットリウム化合物  
酸化カドミウム、燐酸カドミウム等のカドミウム化合物  
酸化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、燐酸ユーロピウム等のユーロピウム化合物  
その他の希土類酸化物およびI I I 族元素酸化物  
第一、第二および第三燐酸アンモニウム等の燐化合物  
五酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム等のバナジウム化合物  
炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物  
酸化珪素等の珪素化合物  
酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物  
酸化チタン等のチタン化合物  
酸化ジルコニウム等のジルコニウム化合物  
酸化ハフニウム等のハフニウム化合物  
酸化スズ等のスズ化合物

を用い、これらの各原料試薬を組成式に従って秤量、採取し湿式または乾式で充分良く混合する。なお、希土類元素原料は共沈原料を用いてもよい。この混合物を熔融アルミナルツボ等の耐熱容器に充填し、中性雰囲気ないし空気等の酸化性雰囲気中で1000～1600℃の温度で焼成する。この焼成物は粉碎後篩分、アルカリ性水溶液(フラックスの種類によっては酸性水溶液も併用する)による洗浄を経て水洗、乾燥を行ない、本発明の蛍光体を得る。

【0015】以下、本発明の実施例を説明する。

【0016】実施例1

表1に、試料1～5を合成するための配合組成を示す。

【0017】

【表1】

表1

試料 No.	蛍光体配合組成
1	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.005}$
2	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.01}$
3	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.02}$
4	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$
5	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.25}$

【0018】これらの配合組成に相当する原料試薬を用い、先に述べた合成プロセスを経て得られた蛍光体の組成を分析した結果を表2に示す。

\* 【0019】

【表2】

\*

表2

試料 No.	蛍光体組成
1	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.0007}$
2	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.004}$
3	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.008}$
4	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.032}$
5	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.16}$
比較試料 1	$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4$

【0020】含有させる4族元素はSiで、発光センターとしてEu<sup>3+</sup>イオン含み、赤色発光する蛍光体である。ここで、表1、2から明らかなように、添加したSiは蛍光体の合成プロセス中に一部失われ、その結果として添加したSiの約14～65%が蛍光体中に含まれる。また、表1、2に示した試料中のSi含有量は原料中の混入分を差し引いた値である。

【0021】このうち試料1の蛍光体は次のように合成した。即ち、先に述べた原料試薬中の次に示す配合組成の原料試薬を十分に良く混合して後、アルミナルツボに充填し、空气中、1250℃で5時間焼成する。

【0022】

YPO <sub>4</sub>	83.30g	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.67g
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.31g	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21.01g
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.84g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.26g
SiO <sub>2</sub>	0.04g		

得られた焼成物は粉碎、篩別後、2wt%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液洗浄、水洗、乾燥を行って蛍光体を得た。この蛍光体の粉末X線回折パターンの測定を行ない、(2,0,0)面の(1,1,2)面に対する回折線の強度比を求めた結果、3.9であった。この値はSiを添加していない蛍光体、Y

$\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4$  (比較試料1)の6.9に対し著しく小さ※50

※い。同様にして合成した試料2、3、4および5の回折線強度比を求め、Si含有量に対しプロットしたのが図1である。Si含有量の増大に対し、逆に(2,0,0)面の(1,1,2)面に対する回折線強度比は減少している。これはC軸に平行な面、(2,0,0)面の減少、即ち蛍光体粒子の立方体状化を示している。つぎに図2の  $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_d$  蛍光体粉末単位粒子の平均長辺長対短辺長比のSi含有量(d)依存性から明らかなように、Si含有量(d)の増大に対し平均長辺長対短辺長比は逆に著しく減少している。Siの含有により蛍光体粉体粒子の形状が角柱ないし針状から立方体状に変化しており、高密度蛍光膜を形成する上で好適な粒子形状にすることができた。また、147nm励起下での発光輝度のSi含有量(d)依存性を図3に示した。Siの含有により輝度が向上しており、Siの有効範囲は0<d<0.08であった。ここで、0<d<0.08なるdの値は、先に述べたように、SiO<sub>2</sub>未添加の試料中のSi量を差し引いた値である。SiO<sub>2</sub>未添加の試料中のSi量は、蛍光体中に0.0014atom-molであることが分析により求まっている。したがって、実際の試料中のSi量は、0.0014より大で、0.0814未満となる。

【0023】実施例2

先に述べた原料試薬を用い、同様な合成プロセスに従い

表3に記載した配合組成により、試料6、7を合成した。  
ここで、試料中のI V族元素の含有量は原料中の混入分  
を差し引いた値である。

\*【0024】

【表3】

\*

表3

試料 No.	蛍光体配合組成
6	$Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (GeO_2)_{0.02}$
7	$Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (TiO_2)_{0.02}$
8	$Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (ZrO_2)_{0.02}$
9	$Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (HfO_2)_{0.02}$
10	$Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SnO_2)_{0.02}$
比較試料 2	$Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$

【0025】これらGeまたはTiを含有した蛍光体の平均  
長辺長対短辺長比はこれらの元素を添加していない蛍  
光体、 $Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$ （比較試料2）  
の5.7に対し、それぞれ1.5、2.6と著しく改善された。  
また、キセノン共鳴線(147nm)励起下での発光輝度も前  
者(Ge含有)が109%であった。

## 【0026】実施例3

先に述べた原料試薬を用い、同様な合成プロセスに従い  
表3に記載した配合組成により、試料8、9および10を合  
成した。これらZr,HfまたはSnを含有した蛍光体の平均

長辺長対短辺長比はこれらの元素を添加していない蛍※

※ 光体 $Y_{0.7}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$ （比較試料2）の  
それが5.7であるのに対し、それぞれ5.4、5.4そして5.5  
となり、粒子制御効果が認められた。

## 【0027】実施例4

先に述べた原料試薬を用い、同様な合成プロセスに従い  
一定量の $SiO_2$  (0.02mol/mol) を配合し、Gd量のみを変  
えた表4記載の配合組成により、試料11,12および13を  
合成した。ここで、試料中のSi含有量は原料中の混入分  
を差し引いた値である。

【0028】

【表4】

表4

試料 No.	蛍光体配合組成
試料 11	$Y_{0.86}Gd_{0.10}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 3	$Y_{0.86}Gd_{0.10}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4$
試料 12	$Y_{0.76}Gd_{0.20}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 4	$Y_{0.76}Gd_{0.20}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4$
試料 13	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 5	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4$
試料 14	$Y_{0.48}Gd_{0.48}Eu_{0.04}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 6	$Y_{0.48}Gd_{0.48}Eu_{0.04}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$
試料 15	$Y_{0.45}Gd_{0.45}Eu_{0.10}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 7	$Y_{0.45}Gd_{0.45}Eu_{0.10}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$
試料 16	$Y_{0.425}Gd_{0.425}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 8	$Y_{0.425}Gd_{0.425}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$
試料 17	$Y_{0.35}Gd_{0.35}Eu_{0.30}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 9	$Y_{0.35}Gd_{0.35}Eu_{0.30}(P_{0.65}V_{0.35})O_4$
試料 18	$Y_{0.25}Gd_{0.25}Eu_{0.50}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 10	$Y_{0.25}Gd_{0.25}Eu_{0.50}(P_{0.80}V_{0.20})O_4$
試料 19	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.20}V_{0.80})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 11	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.0}V_{0.80})O_4$
試料 20	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.40}V_{0.60})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 12	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.40}V_{0.60})O_4$
試料 21	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.60}V_{0.40})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 13	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.60}V_{0.40})O_4$
試料 22	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4 \cdot (SiO_2)_{0.02}$
比較試料 14	$Y_{0.46}Gd_{0.50}Eu_{0.04}(P_{0.80}V_{0.20})O_4$

【0029】これらのSi含有蛍光体の平均 長辺長対短★50★辺長比は、それぞれの組成のSiを添加していない比較試

料3,4および5のそれに対し小さい値を示した。ここで、試料中のSi含有量は原料中の混入分を差し引いた値である。

#### 【0030】実施例5

先に述べた原料試薬を用い、同様な合成プロセスに従い一定量の $\text{SiO}_2$  (0.02mol/mol) を配合し、Eu量のみを変えた表4記載の配合組成により、試料14,15,16,17および18を合成した。これらのSi含有蛍光体の平均 長辺長対短辺長比は、それぞれの組成のSiを添加していない比較試料6,7,8,9および10のそれに対し小さい値を示した。ここで、試料中のSi含有量は原料中の混入分を差し引いた値である。

#### 【0031】実施例6

先に述べた原料試薬を用い、同様な合成プロセスに従い\*

表5

試料 No.	蛍光体配合組成
試料 23	$\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.85}\text{V}_{0.15})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$
比較試料 15	$\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.85}\text{V}_{0.15})\text{O}_4$

【0034】先に述べた原料試薬を用い、同様な合成プロセスに従い母体発光青色蛍光体 $\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.85}\text{V}_{0.15})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$  を合成した。この蛍光体の平均長辺長対短辺長比は1.4であり、Siを添加していない比較蛍光体が2.9であった。Si含有により、粉末粒子形状を立方体状化させることが出来た。

#### 【0035】実施例8

青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として2価Eu付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体を、緑色蛍光膜を構成する緑色蛍光体として2価Mn付活ケイ酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体として試料3の $\text{Y}_{0.70}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.008}$  を用いて図4に示した放電セルを有する「ラズマディスプレイ」のパネルを製作した。このパネルは赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体のみを3価Eu付活硼酸イットリウム蛍光体に換えて製作した従来のパネルに比較して赤色輝度が向上し、発光色の等色度座標(U,V)におけるNTSC標準赤色点からの相対色差値が28%と小さく、色純度が良く、色再現範囲の広いという利点を得られた。

#### 【0036】実施例9

青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として試料23の $\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$  を、緑色蛍光膜を構成する緑色蛍光体として2価Mn付活ケイ酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体として3価Eu付活硼酸イットリウム蛍光体を用いて「ラズマディスプレイ」のパネルを製作した。このパネルは青色蛍光膜を構成する青色蛍光体のみを2価Eu付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作した従来のパネルに比較して青色輝度が170%となり、さらには輝度寿命が飛躍的に向上した。

#### 【0037】実施例10

\*一定量の $\text{SiO}_2$  (0.02mol/mol) を配合し、Pのモル比のみを変えた表4記載の配合組成により、試料19,20,21および22を合成した。これらのSi含有蛍光体の平均 長辺長対短辺長比は、それぞれの組成のSiを添加していない比較試料11,12,13および14のそれに対し小さい値を示した。

#### 【0032】実施例7

表5に蛍光体の配合組成を示した。表5の試料23は、含有させる4族元素はSiで、発光センターとして $\text{VO}_4^{3-}$  イオンを含み、青色発光する蛍光体である。ここで、試料中のSi含有量は原料中の混入分を差し引いた値である。

#### 【0033】

#### 【表5】

20※蛍光膜を形成するガラス基板の内面に均一な透明電極を形成した。次に、青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として 試料23の $\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$  を、緑色蛍光膜を構成する緑色蛍光体として2価Mn付活ケイ酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体として 試料3の $\text{Y}_{0.70}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.008}$  を順次形成した。このガラス基板と微小な電子線源が作り込んであるもう一つのガラス基板を合わせ、封着し真空排気後に、10型の電界放射型ディスプレイ(FED)のパネルを製作した。このパネルは従来のFEDパネルよりより高発光輝度で、さらに輝度寿命が向上した。

#### 【0038】実施例11

青色蛍光体として試料23の $\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$  を、緑色蛍光体として2価Mn付活ケイ酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光体として3価Eu付活硼酸イットリウム蛍光体を用いて希ガス放電蛍光ランプを製作した。このランプは青色蛍光体のみを2価Eu付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作したランプに比較して高発光輝度で、さらに輝度寿命が向上した。

#### 【0039】実施例12

青色蛍光体として試料23の $\text{Y}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}(\text{P}_{0.65}\text{V}_{0.35})\text{O}_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{0.05}$  を、緑色蛍光体として3価Ce,Tb付活燐酸ランタニウム蛍光体を、そして赤色蛍光体として3価Eu付活酸化イットリウム蛍光体を用いて三波長型蛍光ランプを製作した。この蛍光ランプは青色蛍光体のみを2価Eu付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作した従来品に比較して高発光輝度で、さらに輝度寿命が向上した。

※50 【0040】青色蛍光体、赤色蛍光体としては、実施例

9～12で用いた試料に限らず、他の試料を単独または組み合わせて使用することができる。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、発光輝度が高くかつ輝度寿命の良好な表示、発光装置を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】組成式 $Y_{0.70}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_d$  蛍光体のX線回折パターンにおいて、 $(2,0,0)$ 面の $(1,1,2)$ 面に対する回折線の強度比のSi含有量(d)依存

性を示した図である。

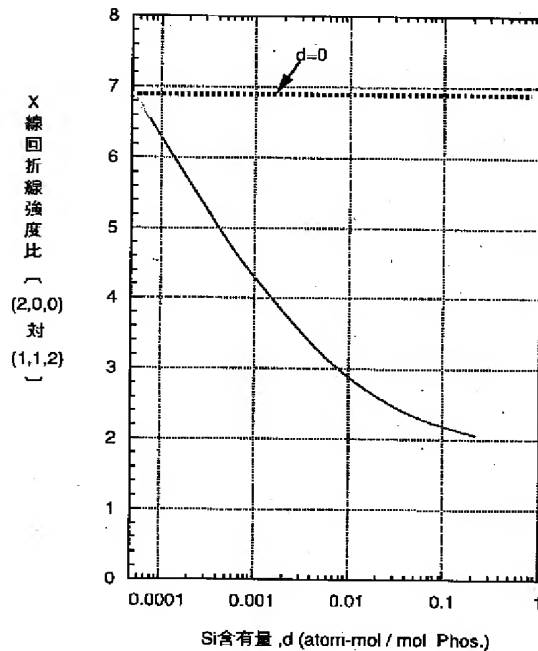
【図2】組成式 $Y_{0.70}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_d$  蛍光体粉末単位粒子の平均長辺長対短辺長比のSi含有量(d)依存性を示した図である。

【図3】組成式 $Y_{0.70}Gd_{0.15}Eu_{0.15}(P_{0.65}V_{0.35})O_4 \cdot (SiO_2)_d$  蛍光体の147 nmキセノン共鳴線励起下での相対発光輝度のSi含有量(d)依存性を示した図である。

【図4】プラズマディスプレイを構成する放電セルの構造図である。

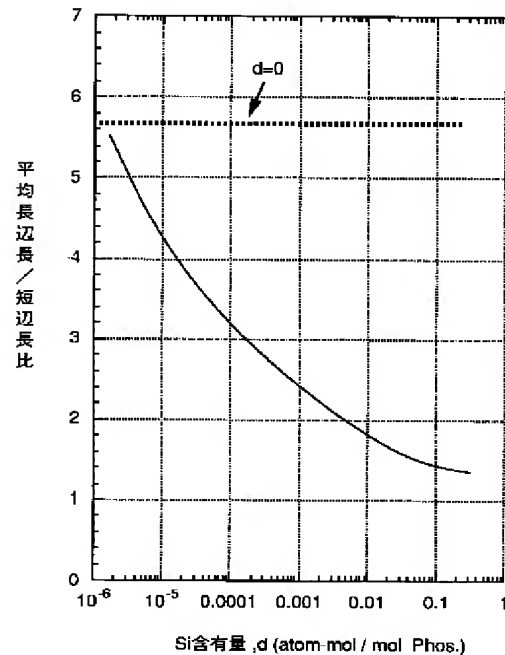
【図1】

図1



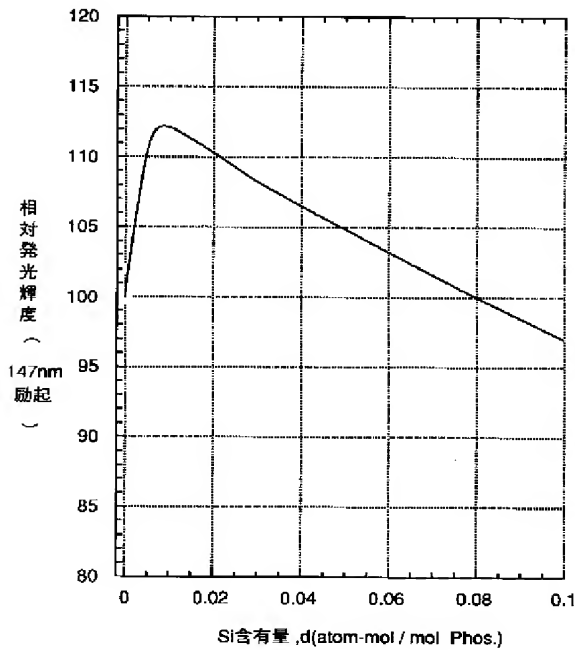
【図2】

図2



【図3】

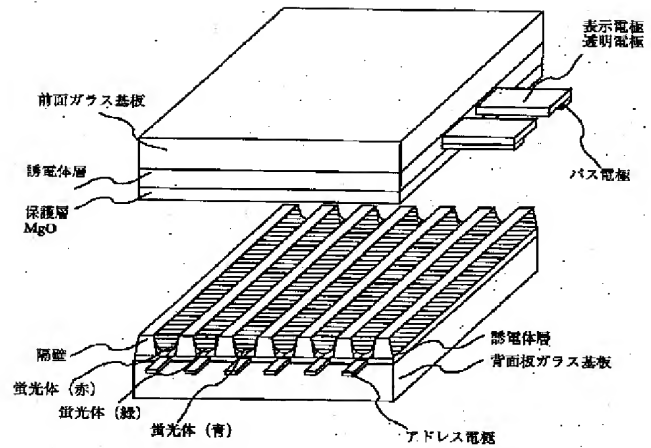
図3



(Y<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.15</sub>Eu<sub>0.15</sub>)(P<sub>0.65</sub>V<sub>0.35</sub>)O<sub>4-d</sub>SiO<sub>2</sub> の相対発光輝度の  
Si含有量(d)依存性

【図4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 岡崎 暢一郎  
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 古川 正  
神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
式会社日立製作所デジタルメディアシステ  
ム事業部内

Fターム(参考) 4H001 CA07 XA00 XA08 XA14 XA15  
XA21 XA22 XA23 XA32 XA39  
XA63 XA64 XB31 XB40  
5C094 AA08 AA10 AA37 BA31 BA32  
BA34 BA35 ED20 FB02 FB03  
JA01 JA20  
5G435 AA03 AA04 AA14 BB03 BB06  
CC09 CC12 FF11 GG22 HH06



**PAT-NO:** JP02001107045A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001107045 A  
**TITLE:** PHOSPHORUS-  
VANADATE PHOSPHOR,  
AND DISPLAY AND  
LUMINESCENT  
APPARATUS BOTH  
USING SAME  
**PUBN-DATE:** April 17, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
SUZUKI, TERUKI	N/A
SHIIKI, MASATOSHI	N/A
OKAZAKI, CHOICHIRO	N/A
FURUKAWA, TADASHI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
HITACHI LTD	N/A

**APPL-NO:** JP11281077

**APPL-DATE:** October 1, 1999

**INT-CL (IPC):** C09K011/83 , C09K011/70 ,  
G09F009/00 , G09F009/30 ,  
G09F009/313

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the coating film density which is directly related to the improvement in luminance of a plasma display.

**SOLUTION:** A suitable amount of a group IV element is incorporated into a phosphorus-vanadate phosphor mainly comprising a rare earth element to make the particle shape of the phosphor spherical or cubical.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO